

- и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 11. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – С. 320–327.
3. Панов В.С., Чувилин А.М. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. Учеб. пособие для вузов. – М.: МИСИС, 2001. – 428 с.
  4. Бондаренко В.П., Павлоцкая Е.Г. Спекание вольфрамовых твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 202 с.
  5. A straightforward method for analyzing the grain-size distribution in WC-Co hardmetals / Brieseck M., Gneis B., Wagner K., et. Al. // 17-th Plansee Seminar. – Tyrol, Austr. – 2009. – P. AT13/1–9.
  6. Литошенко Н.В. Закономірність впливу залишкових термічних мікронапружень та дисперсний розмір карбідних зерен на деформаційні характеристики твердих сплавів WC–Co”. Автореф. Дис. – К.: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2002.
  7. Третьяков В.И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.

Надійшла 06.06.11

УДК 669.017.112:669.27

**І. В. Савчук, І. В. Андреев**, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ*

### **ПРО ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ СКЛАДНОГО КАРБІДУ (Ti,W)C МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗУ**

*Розглянуто деякі аспекти ходу процесу формування твердого розчину (Ti,W)C шляхом його синтезу в метановодневому газовому середовищі за технологічно прийнятний час.*

**Ключові слова:** *твердий розчин (Ti, W) C, синтез, метан-водневе газове середовище.*

У практиці виробництва твердих сплавів групи ТК, які виготовляють шляхом спікання твердо-сплавних сумішей, що складаються з карбідів WC і (Ti,W)C та кобальтової зв'язки, застосовують метод твердофазного вуглецювання (сажею) твердого розчину карбіду вольфраму в карбіді титану (Ti,W)C. Цей спосіб широко застосовують у світовій твердосплавній промисловості [1]. Проте, відомо, що твердий розчин (Ti,W)C, який традиційно синтезують у середовищі водню з шихти  $TiO_2 + WC +$  сажа, має дефіцит зв'язаного вуглецю до 1 % (за масою) і може містити до 1 % (за масою) вільного вуглецю [2], що при спіканні твердого сплаву призводить до появи в його структурі вільного вуглецю і відповідно погіршення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей сплавів, особливо при їх використанні в металообробному інструменті [3].

У [4, 5] представлено новий метод отримання високоякісного твердого розчину (Ti,W)C шляхом газофазного вуглецювання. У якості газофазного карбюризатора використовували метановодневе газове середовище з прецизійно контрольованим вуглецевим потенціалом. Такий спосіб синтезу дозволяє на порядок знизити вміст вільного вуглецю в твердому розчині та за рахунок заміни певної частки  $TiO_2$  вихідної шихти (WC +  $TiO_2$ ) на порошки Ti і TiC підвищити до 0,96–0,99 % (від стехіометричного значення) кількість зв'язаного вуглецю в порівнянні з 0,90–0,92 % (від стехіометричного значення) з твердим розчином, який отримано за традиційною технологією. Крім того, твердий розчин (Ti,W)C, одержаний газофазним методом, містив у 10 разів менше кисню і вдвічі менше домішок азоту, ніж (Ti,W)C, одержаний сажевим методом у водневому середовищі. Використання якісного твердого розчину (Ti,W)C для виробництва твердих сплавів підвищує фізико-механічні характеристики твердих сплавів насамперед за рахунок оптимізації вмісту вуглецю в кінцевому спеченому матеріалі [6].

Таким чином, проблема підвищення якості твердого розчину доволі актуальна. Використання газофазного карбюризатора сприяло розв'язанню проблеми дефіциту зв'язаного та надлишку вільного вуглецю у твердому розчині. Проте дослідження по вивченню механізмів, що відбуваються при утворенні складного карбіду (Ti,W)C шляхом синтезу його у метановодневому газовому середовищі, не проводилися. З огляду на викладене, мета цієї роботи – вивчити механізми утворення та дослідити хід процесу формування твердого розчину (Ti,W)C, одержуваного методом газофазного вуглецювання за технологічно прийнятний час.

Для досягнення означеної мети одержано зразки твердого розчину (Ti,W)C в інтервалі температур 900 – 2200 °С. В якості вихідної сировини використано суміші порошків WC і TiO<sub>2</sub> з додаванням розрихлювачів Ti, TiC та їх суміші [5]. Шихту розраховували по складу на отримання твердого розчину зі співвідношенням TiC : WC = 32 : 68. Одержано зразки твердого розчину (Ti,W)C за температури 2200 °С із різною швидкістю просування контейнерів через піч від 5 до 35 мм/хв з метою визначення технологічно прийняттого часу процесу синтезу рівноважного твердого розчину. Синтез твердого розчину здійснювали у прецизійно контрольованому рівноважному за температури синтезу метановодневому газовому середовищі у печі Тамана [7]. Вміст вуглецю у продуктах синтезу визначали методом газоб'ємного аналізу шляхом спалювання наважки продукту в потоці чистого кисню. Кількісний фазовий аналіз продуктів синтезу вивчали при температурах 900, 1200, 1500, 1800, 2000, 2200 °С.

Результати експерименту по визначенню оптимального часу, необхідного для формування рівноважного твердого розчину (Ti,W)C представлено на рис. 1.

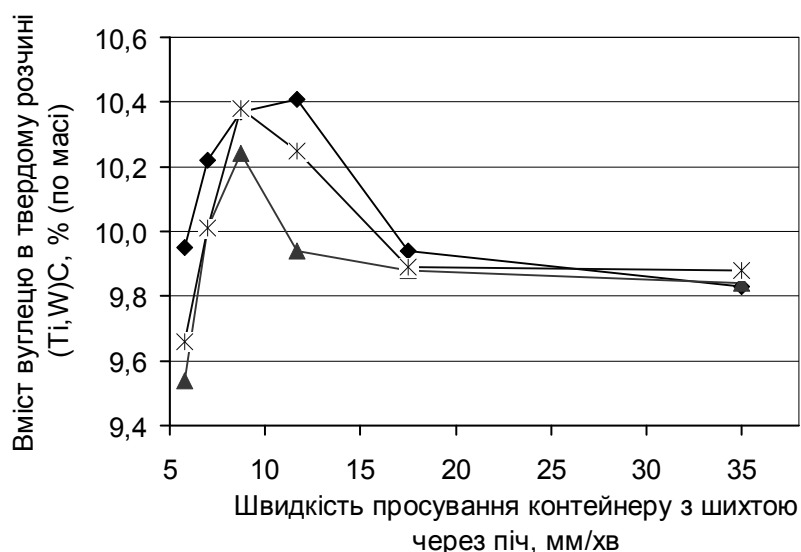


Рис. 1. Залежність насичення твердого розчину (Ti,W)C по вуглецю від тривалості процесу синтезу при температурі 2200 °С: ■ – WC + TiO<sub>2</sub> + Ti; ▲ – WC + TiO<sub>2</sub> + TiC; × – WC + TiO<sub>2</sub> + Ti + TiC

За результатами рентгенофазового аналізу рівноважний за складом твердий розчин (Ti,W)C (судячи по відсутності ліній карбіду WC на рентгенограмі, що свідчить про повне розчинення карбіду WC у карбіді TiC) одержано при швидкості просування контейнерів через піч від 7 до 17 мм/хв. Як видно з рис. 1, найбільш насиченими по вуглецю є зразки твердого розчину, одержаного за швидкості просування контейнерів 7 – 10 мм/хв. Враховуючи ці результати, вивчення процесів, що протікають при формуванні твердого розчину методом газофазного синтезу, проводили за швидкості просування контейнеру через піч 8,3 мм/хв.

Про хід процесу газофазного синтезу твердого розчину з шихти, що містить монокарбід вольфраму WC, оксид титану TiO<sub>2</sub> та розрихлювачі (порошки Ti чи TiC або їх суміш) можна скласти уявлення з результатів рентгенівського фазового аналізу продуктів синтезу. Залежності інтенсивності рентгенівських дифракційних ліній (в умовних одиницях) від температури синтезу показані на рис. 2. Рівень відносної інтенсивності рентгенівських дифракційних ліній свідчить про вміст певної фази у досліджуваному продукті.

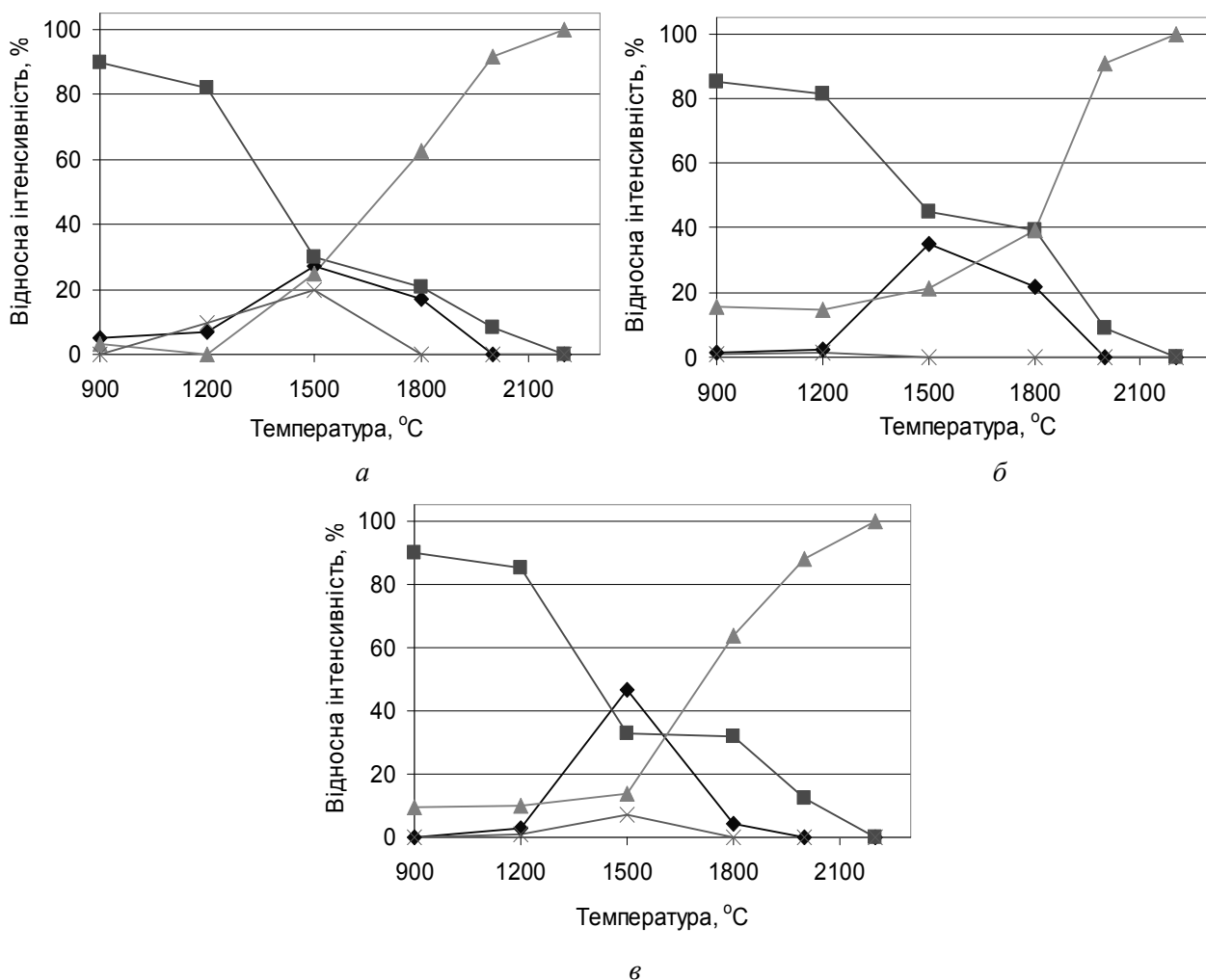


Рис. 2. Залежності відносної інтенсивності дифракційних ліній від температури вуглецювання при використанні в якості розрихлювача порошку титану (а), карбіду титану (б) та їх суміші (в): ■ – WC, ◆ – W<sub>2</sub>C, ▲ – TiC, × – TiO

Як видно з рис. 2, у всіх трьох випадках процес іде через обезвуглецювання карбіду WC до карбіду W<sub>2</sub>C. Максимальний вміст W<sub>2</sub>C спостерігається при температурі 1500 °C, з підвищенням температури його кількість в системі зменшується, і за температури 2000 °C фаза W<sub>2</sub>C відсутня. Збільшення вмісту фази TiC в системі відбувається за температури вище 1500 °C. Одночасно з цим зменшується вміст фаз оксиду титану та карбідів вольфраму. Це свідчить про розчинення карбіду вольфраму в карбіді титану – утворення твердого розчину (Ti,W)C. Процес повністю закінчується при температурі 2200 °C, з огляду на зникнення ліній карбіду WC.

Одним із критеріїв оцінки якості твердого розчину (Ti,W)C є рівноважний вміст вуглецю в продукті карбідизації. На рис. 3 видно, що за технологічно прийнятний час процесу, що визначено в даній роботі, оптимальний вміст вуглецю в твердому розчині досягається лише за температури 2200 °C.

До температури 1500 °C вміст вуглецю в системі практично не змінюється і знаходиться на рівні вмісту вуглецю у вихідній

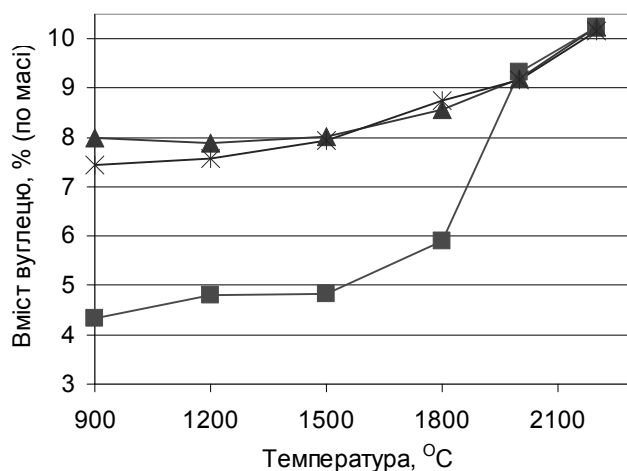


Рис. 3. Вміст загального вуглецю в продуктах синтезу в залежності від температури процесу: ■ – WC + TiO<sub>2</sub> + Ti; ▲ – WC + TiO<sub>2</sub> + TiC; × – WC + TiO<sub>2</sub> + Ti + TiC

суміші (див. рис. 3). Збільшення вмісту вуглецю в системі спостерігається за температури вище 1500 °С, що свідчить про утворення карбіду титану.

Таким чином, в результаті даного дослідження можна зробити висновок, що процес утворення твердого розчину (Ti,W)C проходить через фазове перетворення з утворенням проміжної фази W<sub>2</sub>C. Процес утворення твердого розчину починається тоді, коли в системі відбулося утворення карбіду титану з титанвмісних складових.

*Рассмотрены некоторые аспекты хода процесса формирования твердого раствора (Ti,W)C путем его синтеза в метановодородной газовой среде за технологически приемлемое время.*

**Ключевые слова:** твердый раствор (Ti, W) C, синтез, метан-водородная газовая среда.

*Some aspects of course of a solid solution (Ti,W) C process formation by its synthesis in methane-hydrogen medium for technologically comprehensible time are considered.*

**Key words:** solid solution (Ti, W) C, synthesis, methane-hydrogen gas medium.

### Література

1. Фальковский В.А., Клячко Л.И. Твердые сплавы. – М.: Руда и металлы, 2005. – 414 с.
2. Рыбальченко Р. В., Нечаева Н. П. Сопоставление способов и выбор оптимального варианта изготовления высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C для производства твердых сплавов // Сб. науч. тр. ВНИИТС. – М.: Металлургия, 1975. – № 15. – С. 190–200.
3. Панов В.С., Чувилин А.М., Фальковский А.В. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / Учеб. пособие. для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с.
4. Бондаренко В.П., Савчук И.В., Беляева А.Г. Синтез высокоуглеродистого твердого раствора (Ti,W)C // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 471–478.
5. Новые технологии синтеза вольфрамсодержащих составляющих твердых сплавов групп ВК и ТК / Бондаренко В.П., Андреев И.В., Савчук И.В., Матвейчук А.А. / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. трудов. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 353–361.
6. Бондаренко В.П., Епик И.В. Титановольфрамовые твердые сплавы, содержащие твердый раствор (Ti,W)C, полученный в метановодородной среде: Тр. III междунар. конф. “ВОМ–2001”, Донецк–Мариуполь, 14–18 мая 2001 г. – Донецк: ДонГТУ, 2001. – С. 244–246.
7. Бондаренко В.П., Павлоцкая Е.Г. Спекание вольфрамсодержащих твердых сплавов в прецизионно контролируемой газовой среде. – К.: Наук. думка, 1995. – 202 с.

Надійшла 06.06.11

УДК 621.762.4:546.261

Л. Г. Бодрова<sup>1</sup>, М. М. Прокопів<sup>2</sup>, канд. техн. наук, І. В. Коваль<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя, м. Тернопіль Україна

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

### ТВЕРДІ СПЛАВИ НА ПОЛІКАРБІДНІЙ ОСНОВІ, ЛЕГОВАНІ ДРІБНО- ТА НАНОДИСПЕРСНИМ КАРБІДОМ ВОЛЬФРАМУ

Досліджено вплив легуючих дисперсних та нанодобавок карбіду вольфраму на мікроструктуру та механічні властивості сплавів. Показано, що легування нанодобавками WC, порівняно з дрібнозернистими, призводить до подрібнення мікроструктури сплавів, зміни розмірних характеристик кільця складного твердого розчину та вирівнювання концентрації вольфраму в ньому. Досліджено вплив нанодобавок WC на механічні властивості сплавів.

**Ключові слова:** сплав, нанопорошки, нанодобавки, мікроструктура, карбідна основа, властивості.